



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 688 824 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95109010.9**

51 Int. Cl.⁶: **C08L 65/00, C08L 71/12**

22 Anmeldetag: **12.06.95**

30 Priorität: **24.06.94 DE 4422158**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.95 Patentblatt 95/52

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

D-65926 Frankfurt am Main (DE)

72 Erfinder: **Helmer-Metzmann, Freddy, Dr.**
Peter-Meisenberger-Weg 2
D-55128 Mainz (DE)
Erfinder: **Schneller, Arnold, Dr.**
Aubachstrasse 9a
D-55126 Mainz (DE)

54 **Homogene Polymerlegierungen auf der Basis von sulfonierten, aromatischen Polyetherketonen**

57 Homogenen Polymerlegierungen, enthaltend als Hauptbestandteile sulfonierte, aromatische Polyetherketone und mindestens ein aromatisches Polysulfon, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialien eine gute thermische und mechanische Stabilität besitzen und sich dadurch besonders als Kationenaustauschermembrane für elektrochemische Zellen mit Betriebstemperaturen höher 100 ° C auszeichnen.

EP 0 688 824 A2

Die Erfindung betrifft Polymerlegierungen, die in homogener Mischung mindestens ein sulfoniertes, aromatisches Polyetherketon, mindestens ein aromatisches Polysulfon sowie ein hydrophiles Polymer enthalten. Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung und Verwendung der Polymeren.

Das Prinzip der Modifizierung von Werkstoffeigenschaften von Polymeren durch Herstellung von homogenen Polymerlegierungen ist bekannt. Auf diese Weise können technologisch wichtige Eigenschaften von Polymerwerkstoffen verbessert oder gezielt eingestellt werden, die oft auf eine andere Art und Weise, wie z.B. durch Copolymerisation, nicht oder nur schwierig realisierbar sind.

Eine Grundvoraussetzung für die Möglichkeit der Herstellung einer homogenen Polymerlegierung ist die vollständige Mischbarkeit der Legierungskomponenten. Die vollständige Mischbarkeit ist jedoch eine ungewöhnliche Eigenschaft von Polymer-Systemen, die normalerweise dazu tendieren, Mehrphasensysteme auszubilden (Polymer, Vol. 24, S. 60 (1983)).

Selbst moderne thermodynamische Theorien sind bis heute nur begrenzt erfolgreich, was die Vorhersage der Mischbarkeit betrifft. Es wurde daher bezweifelt, daß irgendeine praktische Theorie entwickelt werden kann, welche die realen Komplexitäten berücksichtigt, die die Natur den Polymer-Polymer-Wechselwirkungen verleiht (Macromolecules, Vol. 16, S. 753 (1983)).

Man ist deshalb bis heute weit davon entfernt, die Eigenschaften einer Legierung aus den Eigenschaften ihrer Einzelkomponenten gesichert vorhersagen zu können, so daß das Legieren von Polymeren noch weitgehend empirisch ist (Olabisi, Robeson, Shaw: Polymer-Polymer-Miscibility, Academic Press, New York 1979, S. 321-327). Insbesondere ist die homogene Mischbarkeit von Polymerlegierungen, die stark wechselwirkende Polymere enthalten, trotz einer sehr großen Zahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet, nicht vorherzusagen (Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, Vol. 21, S. 11 (1983)).

In der Technik besteht jedoch ein sehr großes Interesse an homogen gemischten Polymerlegierungen, da deren Eigenschaften durch Variation der Legierungskomponenten und deren Mischungsverhältnissen bestimmten Anforderungen gezielt angepaßt werden können. Insbesondere wird gerade auf dem Gebiet der Ionenaustauschermaterialien, die als Membrane in modernen elektrochemischen Zellen - z.B. Elektrolyse- und Brennstoffzellen eingesetzt werden, die Einstellung der mechanischen Eigenschaften auf das jeweilige Anwendungsfeld gefordert. Dabei muß berücksichtigt werden, daß in diesen elektrochemischen Zellen der Einsatz eines freitragenden Films erforderlich ist, der im Betrieb der elektrochemischen Einheit über mehrere tausend Stunden mechanisch stabil bleiben muß. Außerdem wird von den Materialien eine ausreichende Basen- bzw. Säurestabilität bei gleichzeitiger optimaler Wasseraufnahmefähigkeit ohne starke Quellung, und dadurch Verlust der mechanischen Eigenschaften, gefordert. Als Zielgrößen werden die Optimierung der Leitfähigkeit und die Steigerung der Energiedichte der Ionenaustauscherkapazität angestrebt.

Die bisher auf diesem Gebiet eingesetzten Ionenaustauschermaterialien, z.B. ®NAFION (Du PONT) imitieren durch ihre niedrige Wärmeformbeständigkeit die Betriebstemperaturen von Membranelektrolyse- bzw. Membranbrennstoffzellen auf ca. 80 °C - 100 °C.

Aus GB 2 216 134 sind bereits Membranen für die Ultra- oder Mikrofiltration bekannt, die aus Polymerlegierungen von sulfonierten Polyetheretherketonen und Polyethersulfonen bestehen; jedoch besitzen diese Membranen nur geringe chemische Beständigkeit in Säure und Basen. Außerdem ist die Wasseraufnahmefähigkeit dieser Systeme unbefriedigend.

Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, homogene Polymerlegierungen auf der Basis von sulfonierten Polyetherketonen bereitzustellen, deren Wasseraufnahmefähigkeit und deren mechanische Eigenschaften durch Variation der Mischungskomponenten und/oder der Mischungsverhältnisse gezielt eingestellt werden können. Zudem sollten die neuen Systeme zu Filmen verarbeitbar sein, die chemisch sowie thermisch beständig sind. Diese Ionenaustauscherfolien sollten gegenüber den bekannten Systemen höhere Wärmeformbeständigkeiten aufweisen, um z.B. in Membranelektrolyse- bzw. Membranbrennstoffzellen Betriebstemperaturen von mindestens 100 °C zu ermöglichen. Außerdem sollte das Ionenaustauscheräquivalent dieser Systeme gezielt einstellbar sein.

Es wurde nun eine homogene Polymerlegierung gefunden, die mindestens ein sulfoniertes, aromatisches Polyetherketon und mindestens ein Polysulfon enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß das Polysulfon ein aromatisches Polysulfon ist, das Gewichtsverhältnis sulfoniertes Polyetherketon/Polysulfon 1:99 bis 99:1 beträgt und die Legierung 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines hydrophilen Polymers enthält, das ausgewählt wird aus der Gruppe von Polyvinylpyrrolidon, Polyglykoldialkylether, Polyglykoldialkylester und Poly-[1-(2-oxo-1-pyrrolidinyl)ethylen-co-1-(acetyloxy)ethylen]. Unter aromatischen Polysulfonen werden dabei insbesondere Polyethersulfone verstanden, d.h. Polymere, die formal aus einer aromatischen Dihydroxykomponente und einer aromatischen Dihalogenkomponente aufgebaut sind, wobei in mindestens einem dieser Bausteine die aromatischen Gruppen über eine Sulfoneinheit miteinander verknüpft sind.

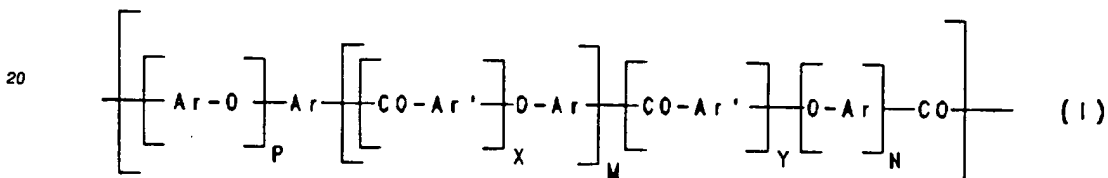
Solche Produkte sind kommerziell erhältlich oder können nach den üblichen Polykondensationsverfahren hergestellt werden, wie z.B. in "The Organic Chemistry of Sulfur", Wiley, New York, 1962, p. 29; "Aromatic Nucleophilic Substitution", Elsevier, New York, 1968; R.N. Johnson, A.G. Farnham, R.A. Clendinning, W.F. Hale and C.N. Merriam: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1967, 5, 2375 beschrieben wird.

5 Sulfonierte Polyetherketone sind bereits bekannt. Sie lassen sich durch konventionelle Sulfonierungsverfahren herstellen (z.B. nach EP-A-008895, EP-A-041780), sind aber auch durch ein neues Verfahren zugänglich (europäische Patentanmeldung 0 575 807). Sie zeichnen sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit, eine ausgezeichnete Hydrophilie und durch eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie N-Methylpyrrolidon oder N,N-Dimethylformamid, aus.

10 Vorzugsweise sind in der erfindungsgemäßen Polymerlegierung das sulfonierte, aromatische Polyetherketon und das aromatische Polysulfon in einem Gewichtsverhältnis von 1:9 bis 9:1 vorhanden.

Soweit die Polymerlegierung noch Poly-N-vinyl-2-pyrrolidon und/oder ein Copolymerisat aus N-Vinyl-2-pyrrolidon und Vinylacetat enthält, ist es vorteilhaft, wenn der Anteil an sulfonierten aromatischen Polyetherketonen 60 bis 80 Gew.-% und der Anteil an aromatischen Polysulfonen 10 bis 20 Gew.-% beträgt.

15 Es ist vorteilhaft, wenn die sulfonierten, aromatischen Polyetherketone aus Wiederholeinheiten der allgemeinen Formel I,



aufgebaut sind, wobei

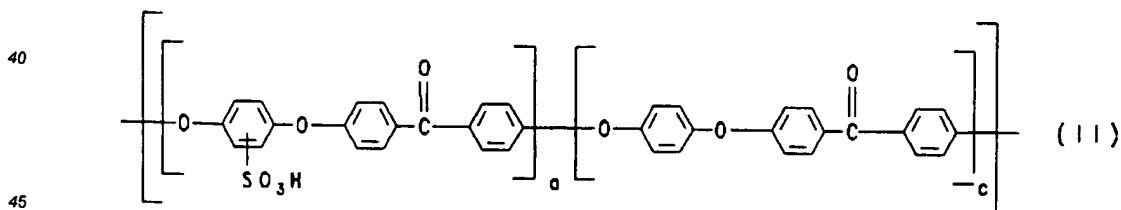
Ar einen Phenylenring mit para- und/oder meta-Bindungen,
Ar'- einen Phenylen-, Naphthylen-, Biphenylen-, Anthrylen- oder eine andere zweiwertige aromatische Einheit,

30 X, M und N unabhängig voneinander Null oder 1,
Y Null, 1, 2 oder 3,
p 1, 2, 3 oder 4,

bedeuten, und wobei in der allgemeinen Formel I 20 bis 100 % der O-Phenylen-O- Einheiten mit einer SO₃H-Gruppe substituiert sind. Vorzugsweise werden in der allgemeinen Formel I die Indizes p, X und M

35 so aufeinander abgestimmt, daß $p = 2 - (1 - X) \cdot M$ gilt.

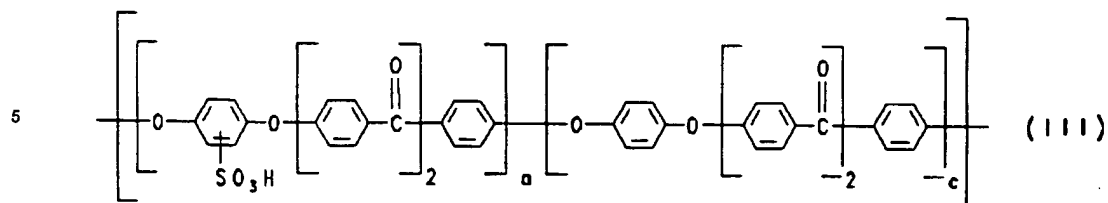
Bevorzugt eingesetzt werden sulfonierte Polyetherketone der allgemeinen Formel II,



wobei a eine Zahl von 0,2 bis 1, c eine Zahl von 0 bis 0,8 bedeutet und die Summe $a + c = 1$ beträgt, der allgemeinen Formel III

50

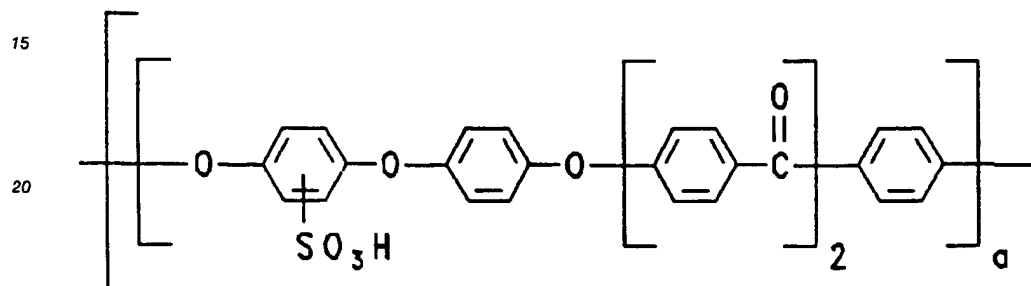
55



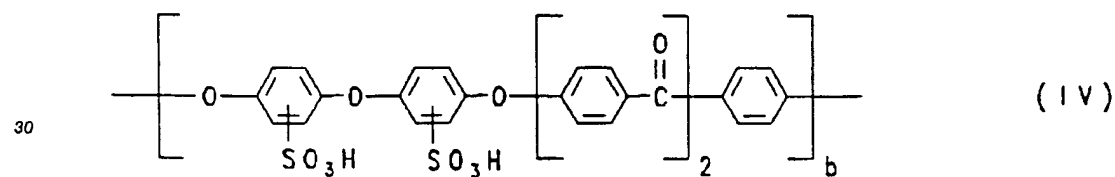
10

wobei a eine Zahl von 0,2 bis 1, c eine Zahl von 0 bis 0,8 bedeutet und die Summe $a + c = 1$ beträgt, und der allgemeinen Formel IV

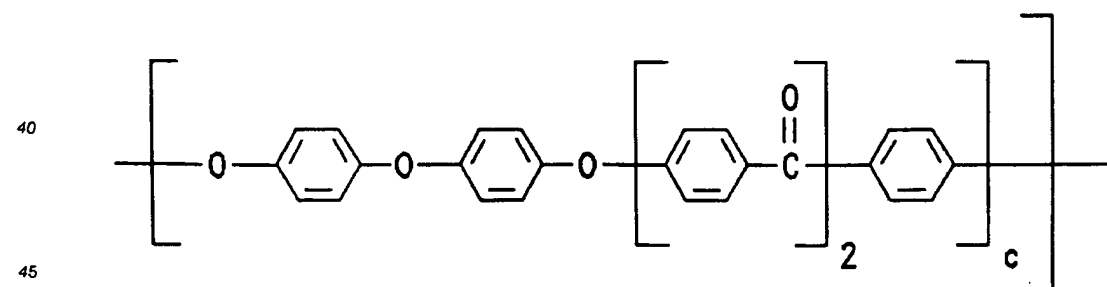
15



25



35



50 wobei a eine Zahl von 0 bis 1, b eine Zahl von 0 bis 1, c eine Zahl von 0 bis 0,5 bedeutet, und die Summe $a + b + c = 1$ beträgt.

Darüber hinaus können auch sulfonierten Polyetherketone eingesetzt werden, die aus mindestens zwei unterschiedlichen Wiederholeinheiten der allgemeinen Formeln II, III und IV zusammengesetzt sind.

Man kann sie herstellen durch Copolymerisation von Einheiten der allgemeinen Formel II, III, IV (jedoch frei von Sulfonsäuregruppen) und nachträglicher Sulfonierung des gewonnenen Copolymeren.

55 Die eingesetzten sulfonierten Polyetherketone besitzen vorzugsweise Molmassen, angegeben als Gewichtsmittel, im Bereich von 10 000 bis 150 000 g/mol, insbesondere im Bereich von 20 000 bis 100 000 g/mol.

Die Herstellung von sulfonierten Polyetherketonen kann nach einem üblichen Sulfonierungsverfahren erfolgen (z.B. EP-A0-008 895, EP-A0-041 780). Vorzugsweise wird nach dem in der europäischen Patentanmeldung 0 575 807 beschriebenen Verfahren sulfoniert.

Die erfindungsgemäßen Polymerlegierungen enthalten als aromatische Polysulfone vorzugsweise mindestens eines, das Struktureinheiten der allgemeinen Formel (V)



aufweist, wobei

- 10 $-Ar^1-$ einen 1,4-Phenylrest oder einen zweiwertigen Rest eines Heteroaromaten oder eines $(C_{10}-C_{14})$ -Aromaten, der gegebenenfalls Sulfonsäuregruppen oder Etherbrücken enthält und gegebenenfalls mit einem oder zwei verzweigten oder unverzweigten C_1 - C_4 -Alkyl- oder Alkoxyresten oder mit einem oder mehreren Halogenatomen, beispielsweise Chlor, Fluor oder Brom substituiert ist,
- 15 $-Ar^2-$ und $-Ar^3-$ gleiche oder verschiedene 1,2-Phenyl-, 1,3-Phenyl-, 1,4-Phenyl- oder 4,4'-Biphenylreste, die gegebenenfalls mit einem oder zwei verzweigten oder unverzweigten C_1 - C_4 -Alkyl- oder Alkoxyresten oder mit einem oder mehreren Halogenatomen, substituiert sind,
- 20 $-Z-$ eine direkte Bindung oder einen der folgenden zweiwertigen Reste $-O-$, $-S-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-SO_2-$ oder $-X-Ar^3-X-$ bedeuten, wobei $-Ar^3-$ die vorstehend genannte Bedeutung hat,
- X O, S, SO, CO oder SO_2 und
- n eine ganze Zahl, insbesondere $n = 0, 1$ oder 2 und
- m eine ganze Zahl, insbesondere $m = 0, 1$ oder 2 , bedeuten.

25 Beispiele für aromatische Reste Ar^1 sind der 4,4'-Biphenylrest und der Anthranylen-Rest. Beispiele für Heteroaromaten, von denen sich Ar^1 ableiten kann, sind Benzoxazol, Benzthiazol, Benzimidazol und 4-Phenyl-imidazol.

Bevorzugte Polysulfone sind Polyethersulfone und Copolyethersulfone, der allgemeinen Formel V, die aus den Struktureinheiten A, B, C und/oder D

- 30 (A) $-O-Ar-SO_2-Ar-$
 (B) $-O-Ar-O-Ar-SO_2-Ar-$
 (C) $-O-Ar-C(CH_3)_2-Ar-O-Ar-SO_2-Ar-$,
 (D) $-O-Ar-Ar-O-Ar-SO_2-Ar-$

bestehen, wobei Ar die vorstehend genannte Bedeutung von Ar^1 , Ar^2 und/oder von Ar^3 haben kann.

35 Die Molekulargewichte von einlegiertem Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Copolyvinylpyrrolidon-polyvinylacetat = Poly-[1-(2-oxo-1-pyrrolidinyl)ethylen-co-1-(acetoxy)ethylen] (abgekürzt: CoPVPAC), liegen, angegeben als Gewichtsmittel, meist bei 1000 bis 3 Millionen, vorzugsweise bei 20 000 bis 200 000, insbesondere bei 40 000 bis 100 000.

40 Die gegebenenfalls vorhandenen Polyethylenglykoldiester leiten sich von aliphatischen Carbonsäuren mit 1-3 C-Atomen oder von aromatischen Carbonsäuren mit 7 bis 11 C-Atomen ab. Die endständigen Ethergruppen der gegebenenfalls vorhandenen Polyethylenglykoldiether sind Alkylreste, vorzugsweise mit 1-8 C-Atomen. In beiden Fällen liegen die Molekulargewichte, angegeben als Gewichtsmittel, meist bei 100 bis 100 000, vorzugsweise bei 250 bis 80 000, insbesondere bei 500 bis 50 000. Besonders bevorzugt sind die Polyethylenglykoldimethylether bzw. -diacetate.

45 Die erfindungsgemäßen homogen gemischten Polymerlegierungen können aus einer gemeinsamen Lösung hergestellt werden, die mindestens ein sulfoniertes, aromatisches Polyetherketon, mindestens ein Polysulfon und mindestens eines der oben beschriebenen hydrophilen Polymeren, z.B. Polyvinylpyrrolidon und/oder CoPVPAC in einem aprotischen organischen Lösemittel enthält. Dazu kann beispielsweise das Polysulfon im entsprechenden Lösemittel gelöst werden, das sulfonierte Polyetherketon und das hydrophile Polymer in geeigneter Konzentration gelöst und anschließend eine Mischung der jeweiligen Polymerlösungen im berechneten Mengenverhältnis hergestellt werden. Als aprotisches hydrophiles Lösungsmittel kann z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder N,N-Dimethylacetamid eingesetzt werden.

55 Alternativ dazu kann sulfoniertes Polyetherketon und das hydrophile Polymer in trockener Form direkt in die Polysulfonlösung nach Abschluß der Polykondensation gegeben werden.

Die erfindungsgemäßen Polymerlegierungen können aus den Lösungen durch Entfernen des Lösungsmittels, z. B. durch Verdampfen oder durch Fällung in einem geeigneten Fällungsmittel, z.B. Aceton oder Isopropylalkohol, isoliert und zu Zwischenprodukten (Granulat oder Pulver) weiterverarbeitet werden, die

dann als Rohstoffe für die Herstellung von z.B. Formkörpern, Folien, Fasern, Membranen oder Beschichtungen sowie allgemein als Kationenaustauschermaterial alleine oder in Verbindung mit Anionenaustauschern in Bipolaren-Systemen eingesetzt werden können.

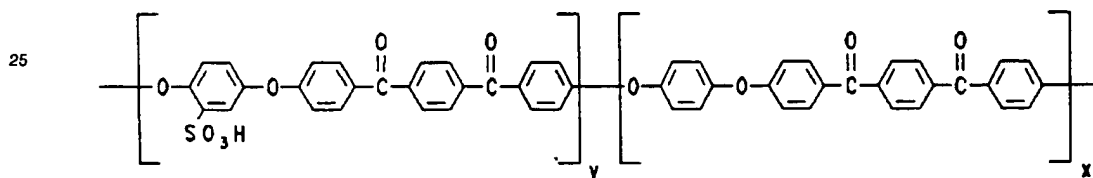
Vorteilhafte Eigenschaften der erfindungsgemäßen homogen gemischten Polymerlegierungen auf der Basis von sulfonierten Polyetherketonen und aromatischen Polysulfonen sind ihre z.B. gegenüber sulfonierten Polyetherketonen verbesserten mechanischen Eigenschaften, besonders vorteilhaft ist die verbesserte Reißspannung (Tabelle 3). Außerdem ist die verbesserte Stabilität der Polymerlegierung gegenüber Säuren und Basen hervorzuheben. Die Hydrophilie der Legierungen wird durch Zumischen von Polyvinylpyrrolidon, CoPVPac bzw. Polyethylenglykoldiether oder Polyethylenglykoldiester gezielt eingestellt (Tabelle 3), ohne daß die oben beschriebenen Eigenschaften verloren gehen. Ein weitere wichtige Eigenschaft der Polymerlegierungen ist ihre gegenüber den reinen sulfonierten Polyetherketonen höhere Glasübergangstemperatur. Dadurch können die Materialien bei höheren Betriebstemperaturen eingesetzt werden. Dies ist insbesondere für elektrochemische Anwendungen wichtig.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele:

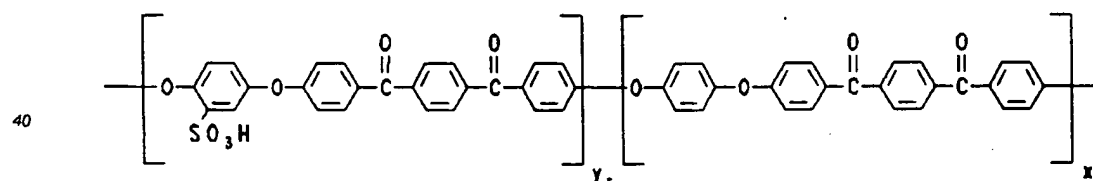
Die folgenden Polymere wurden hergestellt, bzw. als kommerzielle Produkte eingesetzt. Die Summe der Indizes $x + y$ beträgt jeweils 1.

Sulfoniertes Polyetherketon I (PEK-I), mit einer inhärenten Viskosität von 0,7 dl/g, gemessen in Schwefelsäure bei 25 °C, mit wiederkehrenden Einheiten der folgenden Formel



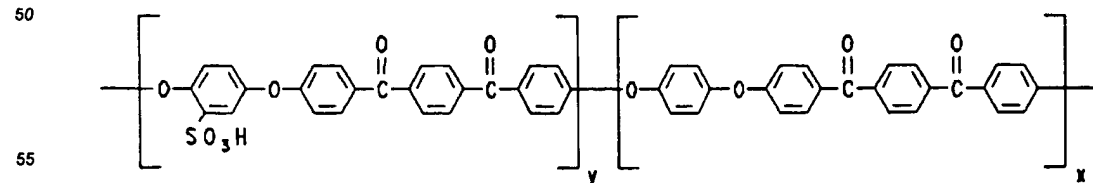
$$y = 0,70$$

Sulfoniertes Polyetherketon II (PEK-II), mit einer inhärenten Viskosität von 0,22 dl/g, gemessen in Schwefelsäure bei 25 °C, mit wiederkehrenden Einheiten der folgenden Formel



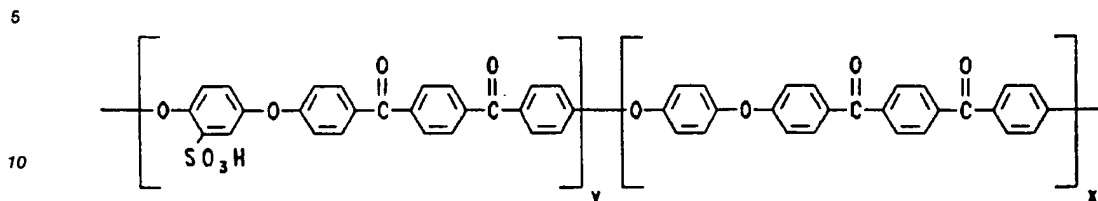
$$y = 1$$

Sulfoniertes Polyetherketon III (PEK-III), mit einer inhärenten Viskosität von 0,5 dl/g, gemessen in Schwefelsäure bei 25 °C, mit wiederkehrenden Einheiten der folgenden Formel



$$y = 0,75$$

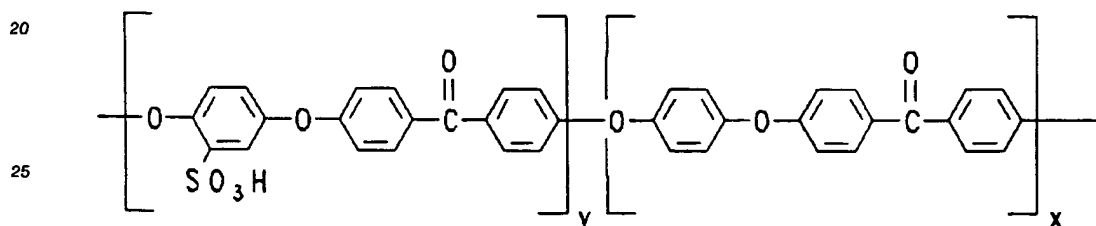
Sulfoniertes Polyetherketon IV (PEK-IV), mit einer inhärenten Viskosität von 0,57 dl/g, gemessen in Schwefelsäure bei 25 °C, mit wiederkehrenden Einheiten der folgenden Formel



15

$$y = 0,64$$

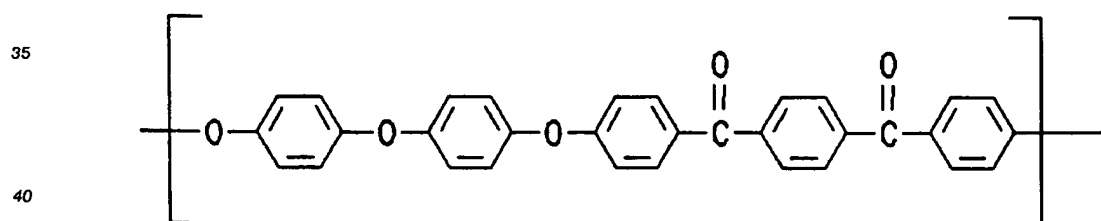
Sulfoniertes Polyetherketon V (PEK-V), mit einer inhärenten Viskosität von 0,6 dl/g, gemessen in Schwefelsäure bei 25 °C, mit wiederkehrenden Einheiten der folgenden Formel



30

$$y = 0,70$$

Sulfoniertes Polyetherketon VI (PEK-VI), mit einer inhärenten Viskosität von 0,65 dl/g gemessen in Schwefelsäure bei 25 °C, bestehend aus wiederkehrenden Einheiten der folgenden Formel



in der 1,38 O-Phenylene-O-Einheiten pro wiederkehrender Einheit eine SO₃H-Gruppe tragen.

45 Poly-N-vinylpyrrolidon (PVP, ®Luviskol K30, BASF) und das Polymerisat aus N-Vinyl-2-Pyrrolidon und Vinylacetat (CoPVPAc, ®Kollidon VA 64, BASF) wurden eingesetzt mit Molekulargewichten von 40 000, angegeben als Massennittel.

Als Polyarylsulfone wurden ®ULTRASON E 1000 (BASF, PES I, niedrigviskose Einstellung); ®ULTRASON S 2000 (BASF, PES II, mittelviskose Einstellung) und ®RADEL R5000 (Union Carbide, PES III) eingesetzt.

50 Polyglykoldimethylether (PG, HOECHST AG) wurden eingesetzt mit Molekulargewichten von 500 und 2000, angegeben als Massennittel.

Beispiele 1 bis 20:

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Legierungen

- 5 Die Zusammensetzungen der einzelnen Legierungen sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt.
- Die sulfonierten Polyetherketone, die aromatischen Polysulfone, die Polyvinylpyrrolidone und/oder die Polyglykole wurden in unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen (vgl. Tabelle 1 u. 2) in N-Methylpyrrolidon gelöst (10 %ige (g/g) Lösungen). Diese Lösungen wurden auf Glasplatten aufgerakelt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt (verminderter Druck bei 80 °C für 24 Stunden). Die erhaltenen Folien wurden
- 10 nach dem Trocknen mehrfach gewässert und erneut getrocknet (verminderter Druck bei 80 °C für 24 Stunden). Sämtliche Folien waren transparent und duktil, d.h. sie konnten ohne zu brechen aufeinander gefaltet werden. Tabelle 3 zeigt, daß die Reißspannung der sulfonierten Polyetherketone durch Legieren mit aromatischen Polysulfonen verbessert werden kann. Die Hydrophilie (Wasseraufnahme) der Legierungen kann durch Zumischen von Polyvinylpyrrolidon bzw. Polyglykoldimethylether gezielt eingestellt werden (vgl.
- 15 Tabelle 4). Außerdem zeigen die Blends eine deutlich verbesserte Säure- bzw. Basenstabilität im Vergleich zu den sulfonierten Polyetherketonen. Während die Folien aus sulfonierten Polyetherketonen bereits nach kurzer Lagerzeit in 30 %iger NaOH bzw. KOH spröde werden und beim Faltversuch brechen, bleiben die Blends aus sulfonierten Polyetherketonen und Polysulfon und/oder Polyvinylpyrrolidon und/oder Polyglykoldimethylether nach mehreren Tagen Lagerung in 30 %iger NaOH bzw. KOH mechanisch stabil. Die hohen
- 20 Glasktemperaturen der Blends gewährleisten einen Einsatz dieser Ionenaustauschermaterialien bei Temperaturen oberhalb von 140 °C (vgl. Tabelle 1 und 2).
- Die Beispiele 1-15 sowie 21 und 22 sind Vergleichsbeispiele. Die Beispiele 16-20 sind erfindungsge-
mäß.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Legierungen aus sulfonierten Polyetherketonen und Polysulfonen.

Beispiele	PEK [%]	PES [%]	T _g ^a . [°C]	IAK ^b . [mmol/g]
1	PEK I [100]	PES [0]	150	1,7
2	PEK II [100]	PES [0]	132	2,1
3	PEK III [100]	PES [0]	153	1,6
4	PEK IV [100]	PES [0]	165	1,4
5	PEK I [80]	PES I [20]	184	1,3
6	PEK I [60]	PES I [40]	198	0,96
7	PEK I [40]	PES I [80]	222	0,64
8	PEK II [60]	PES I [40]	185	1,26
9	PEK III [80]	PES I [20]	180	1,31
10	PEK III [60]	PES I [40]	189	0,98
11	PEK IV [80]	PES I [20]	192	1,13
12	PEK I [80]	PES II [20]	175	1,3
13	PEK III [60]	PES II [40]	156	0,98
14	PEK I [80]	PES III [20]	183	1,3
15	PEK III [60]	PES III [40]	176	0,98
21	PEK V [80]	PES II [20]	148	1,36
22	PEK V [60]	PES II [40]	153	1,0

Fortsetzung Tabelle 1

Legende:

5

10

15

20

25

a: T_g = Glasumwandlungstemperatur gemessen mittels DSC (differential scanning calometry) mit einem Gerät der Firma Perkin Serie DSC 7 mit einer Aufheizrate von 20°C. Vor jeder Messung wurden die Proben 24h bei RT unter Wasser gelagert und anschließend vermessen. Der dabei erhaltene Wert dient als Vergleichsbasis für den praxisrelevanten Temperatureinsatzbereich und liegt unterhalb des Glaspunktes der Trockenprobe.

b: IAK = Ionenaustauscherkapazität bestimmt durch Titration der Polymerelektrolytlösungen in DMSO mit 0,1 normaler NaOH bzw. berechnet aus dem Verhältnis der prozentualen Anteile von Schwefel zu Kohlenstoff, die aus der Elementaranalyse erhalten wurden.

30

Tabelle 2

35

40

45

Legierungen aus sulfonierten Polyetherketonen, Polysulfonen, Polyvinylpyrrolidon bzw. Polyglykoldimethylether						
Beispiele	Konzentrationen der Mischungskomponenten [in Gew.-%]					
	PEK [%]	PES [%]	PVP [%]	PG [%]	T_g [°C]	IAK [mmol/g]
16	PEK I [80]	PES I [15]	PVP [5]	PG 500 [0]	178	1,3
17	PEK I [80]	PES I [10]	PVP [5]	PG 500 [5]	165	1,3
18	PEK I [80]	PES I [15]	PVP [0]	PG 500 [5]	172	1,3
19	PEK I [60]	PES I [20]	PVP [20]	PG 500 [0]	153	0,96
20	PEK I [60]	PES I [20]	PVP [0]	PG 500 [20]	155	0,96
vgl. Legende nach Tabelle 1						

50

55

Tabelle 3

Mechanische Daten der Folien aus den Polymerlegierungen gemäß den Beispielen			
Beispiele	E-Modul [GPa]	Reißdehnung [%]	Reißspannung [MPa]
1	2,3	124	17
5	2,3	113	30
6	2,8	108	44
7	3,0	95	56
9	2,7	120	36
12	2,4	115	28
13	2,4	103	26
14	2,6	117	40
15	3,1	109	38
16	2,1	132	19
17	2,0	145	15
18	2,1	140	17
19	2,4	135	12
20	2,2	128	14
21	2,3	108	24
22	2,6	98	27

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der hergestellten Materialien wurden die Proben 24 h bei RT in Wasser gelagert und anschließend nach dem oberflächlichen trockentupfen unter folgenden Bedingungen vermessen:

Prüfgerät: ©Instron 4302 (Fa. Instron, Offenbach, Deutschland)
 Probenkörper: Folie gegossen aus Lösung
 Probengeometrie: Länge: 50 mm; Breite: 10 mm; Dicke: 0,25 mm
 Prüfvorschrift: 1 kN Meßdose
 Einspannlänge: 35 mm

Messung des E-Moduls mit dynamischem Wegaufnehmer

Meßlänge: 10 mm
 Meßgeschwindigkeit: 1 mm/min bis 0,35 mm Dehnung

Messung über Traversenweg

Meßlänge: 35 mm
 Meßgeschwindigkeit: 1 mm/min bis 0,35 mm, dann Umstellung auf 50 mm/min bis Bruch

Tab lle 4

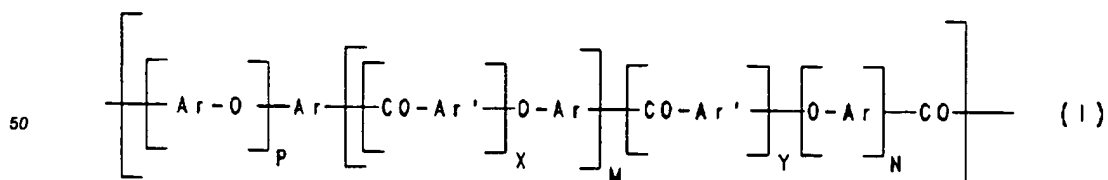
Wasseraufnahmetests nach ASTM D 4019-81					
Beispiel	¹ Wassergehalt Gew.-%			Anzahl der Messungen	Standardabweichung
	min.	max.	² MW		
1	11,5	12,1	11,8	4	± 0,25
5	7,14	7,87	7,5	4	± 0,24
6	4,52	4,90	4,72	4	± 0,16
7	3,27	3,62	3,44	3	± 0,29
13	4,23	4,65	4,44	4	± 0,20
14	6,64	7,10	6,88	4	± 0,25
15	5,3	6,2	5,75	4	± 0,10
16	13,2	13,9	13,5	3	± 0,19
17	17,4	18,1	17,5	2	± 0,24
18	15,3	15,9	15,6	3	± 0,34
19	25,3	25,9	25,6	3	± 0,40

¹ Bezogen auf das Trockengewicht²MW = Mittelwert

Zur Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit der hergestellten Materialien nach ASTM D 4019-81 wurden die Proben bei 23 °C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85% mindestens 210 Tage lang gelagert. Die Mengen an Wasser (Wassergehalt Gew.%), die bei einer erhöhten Temperatur gemäß der angegebenen Norm von den Proben abgegeben werden, wurden anschließend coulombmetrisch bestimmt.

Patentansprüche

1. Homogene Polymerlegierung, enthaltend mindestens ein sulfoniertes, aromatisches Polyetherketon und mindestens ein Polysulfon, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysulfon ein aromatisches Polysulfon ist, das Gewichtsverhältnis sulfoniertes Polyetherketon/Polysulfon 1:99 bis 99:1 beträgt und die Legierung 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines hydrophilen Polymers enthält, das ausgewählt wird aus der Gruppe von Polyvinylpyrrolidon, Polyglykoldialkylether, Polyglykoldialkylester und Poly-[1-(2-oxo-1-pyrrolidinyl)ethylen-co-1-(acetyloxy)ethylen].
2. Homogene Polymerlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein sulfoniertes, aromatisches Polyetherketon mit der allgemeinen Formel I,



enthält, wobei

Ar einen Phenylenring mit para- und/oder meta-Bindungen,
 Ar'- einen Phenylen-, Naphthylen-, Biphenylen-, Anthrylen- oder eine andere zw iwertige aromatische Einheit,

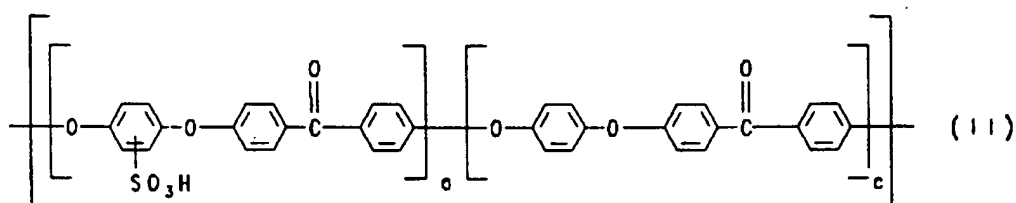
X, N und M unabhängig voneinander Null oder 1,

Y Null, 1, 2 oder 3,

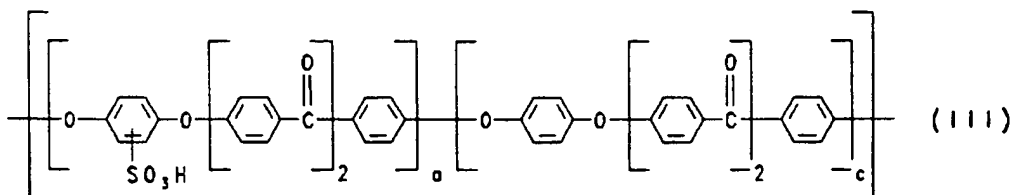
p 1, 2, 3 oder 4,

bedeuten und wobei in der allgemeinen Formel I mindestens 20 % und maximal 100 % der O-Ar-O-Einheiten mit einer SO₃H-Gruppe substituiert sind.

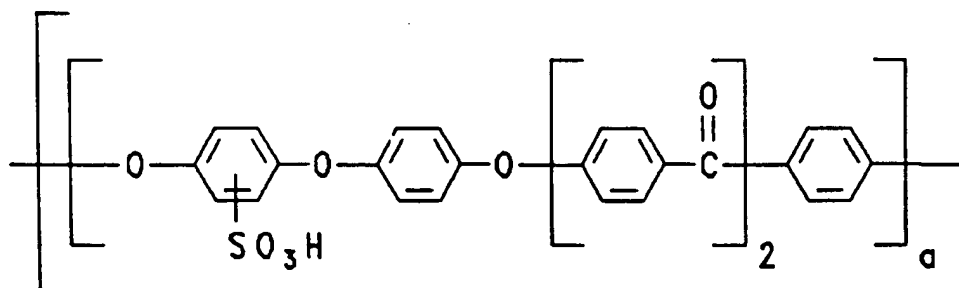
3. Polymerlegierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein sulfoniertes, aromatisches Polyetherketon der allgemeinen Formel II,

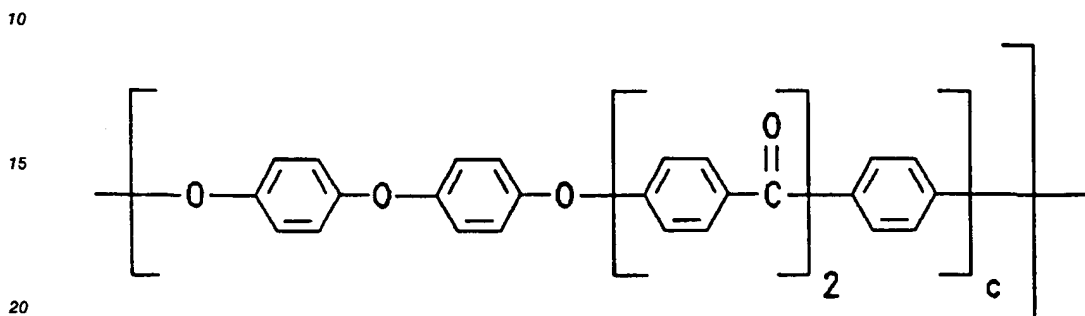
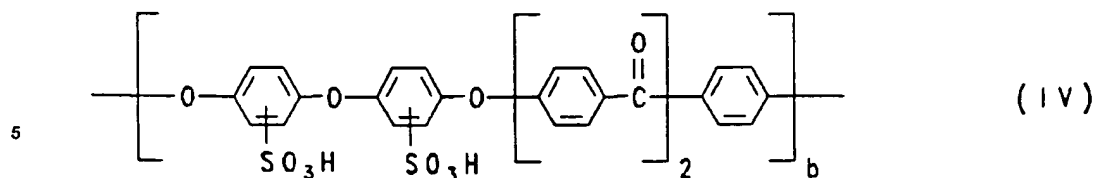


wobei a eine Zahl von 0,1 bis 1 und c eine Zahl von 0 bis 0,8 bedeutet und die Summe a + c = 1 beträgt, oder der allgemeinen Formel III



wobei a eine Zahl von 0,2 bis 1 und c eine Zahl von 0 bis 0,8 bedeutet und die Summe a + c = 1 beträgt, oder der allgemeinen Formel IV





in der a eine Zahl von 0,1 bis 1, b eine Zahl von 0 bis 1 und c eine Zahl von 0 bis 0,5 bedeutet und die Summe $a + b + c = 1$ beträgt.

- 25
4. Polymerlegierung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das sulfonierte, aromatische Polyetherketon ein sulfoniertes Copolymer ist, das aus mindestens zwei unterschiedlichen Wiederholeinheiten der allgemeinen Formel II, III und IV aufgebaut ist.
- 30
5. Polymerlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sulfonierten, aromatischen Polyetherketone eine Molmasse besitzen, deren Gewichtsmittel im Bereich von 10 000 bis 150 000 g/mol liegt.
- 35
6. Polymerlegierung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein aromatisches Polysulfon enthält, das Struktureinheiten der allgemeinen Formel V



aufweist, wobei

- 40
- $-\text{Ar}^1-$ einen 1,4-Phenylrest oder einen zweiwertigen Rest eines Heteroaromaten oder eines C_{10} - C_{14} -Aromaten, der gegebenenfalls Sulfonsäuregruppen oder Etherbrücken enthält und gegebenenfalls mit einem oder zwei verzweigten oder unverzweigten C_1 - C_4 -Alkyl oder Alkoxyresten oder mit einem oder mehreren Halogenatomen substituiert ist,
- 45
- $-\text{Ar}^2-$ und $-\text{Ar}^3-$ gleiche oder verschiedene 1,2-Phenyl-, 1,3-Phenyl-, 1,4-Phenyl- oder 4,4'-Biphenylreste, die gegebenenfalls mit einem oder zwei verzweigten oder unverzweigten C_1 - C_4 -Alkyl- oder Alkoxyresten oder mit einem oder mehreren Halogenatomen, substituiert sind,
- 50
- $-\text{Z}-$ eine direkte Bindung oder einen der folgenden zweiwertigen Reste $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{SO}_2-$ oder $-\text{X}-\text{Ar}^3-\text{X}-$,
- X O, S, SO, CO oder SO_2
- n eine ganze Zahl, insbesondere 0, 1 oder 2 und
- m eine ganze Zahl, insbesondere 0, 1 oder 2
- bedeuten.

- 55
7. Polymerlegierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein aromatisches Polysulfon der Formel A, B, C oder D enthält,
- (A) $-\text{O}-\text{Ar}-\text{SO}_2-\text{Ar}-$

(B) -O-Ar-O-Ar-SO₂-Ar-

(C) -O-Ar-C(CH₃)₂-Ar-O-Ar-SO₂-Ar-,

(D) -O-Ar-Ar-O-Ar-SO₂-Ar-

5 wobei die einzelnen Gruppen Ar unabhängig voneinander einen Phenylrest oder einen zweiwertigen Rest eines Heteroaromaten oder eines C₁₀-C₁₄-Aromaten bedeuten, der gegebenenfalls Sulfonsäuregruppen oder Etherbrücken enthält und gegebenenfalls mit einem oder zwei C₁-C₄-Alkyl- oder C₁-C₄-Alkoxyresten oder ein oder mehreren Halogenatome substituiert ist.

8. Polymerlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Polyvinylpyrrolidon enthält,
10 dessen Molekulargewicht, angegeben als Gewichtsmittel, im Bereich von 1000 bis 3 Millionen, vorzugsweise im Bereich von 20 000 bis 200 000, insbesondere im Bereich von 40 000 bis 100 000, liegt.
9. Polymerlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Polyglykoldialkylether oder Polyglykoldialkylester mit einem Molekulargewicht enthält, dessen Gewichtsmittel im Bereich von 100
15 bis 100 000, vorzugsweise im Bereich von 250 bis 80 000, insbesondere im Bereich von 500 bis 50 000, liegt.
10. Verfahren zur Herstellung einer homogenen Polymerlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung bereitet, die das sulfonierte aromatische Polyetherketon, das aromatische Polysulfon und die restlichen Polymerbestandteile in einem aprotischen organischen Lösemittel enthält
20 und dann das Lösemittel entfernt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das aromatische Polysulfon in einem aprotischen, organischen Lösemittel durch Polykondensation herstellt und die Lösung des Polysulfon mit einer Lösung vereinigt, die das sulfonierte, aromatische Polyetherketon sowie gegebenenfalls
25 weitere Polymerbestandteile im gleichen Lösemittel enthält, und dann das Lösemittel entfernt.
12. Verwendung der Polymerlegierung gemäß Anspruch 1, für die Herstellung von Formkörpern, Folien, symmetrischen und asymmetrischen Membranen, Beschichtungen oder Fasern sowie als Kationenaustauschermembran.
30

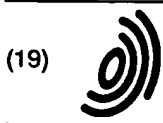
35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 688 824 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
05.06.1996 Patentblatt 1996/23

(43) Veröffentlichungstag A2:
27.12.1995 Patentblatt 1995/52

(21) Anmeldenummer: 95109010.9

(22) Anmeldetag: 12.06.1995

(51) Int. Cl.⁶: **C08L 65/00**, C08L 71/12,
B01D 71/68, C08L 81/06,
C08L 71/00

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(30) Priorität: 24.06.1994 DE 4422158

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESellschaft
D-65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Helmer-Metzmann, Freddy, Dr.
D-55128 Mainz (DE)
• Schneller, Arnold, Dr.
D-55126 Mainz (DE)

(54) **Homogene Polymerlegierungen auf der Basis von sulfonierten, aromatischen Polyetherketonen**

(57) Homogenen Polymerlegierungen, enthaltend als Hauptbestandteile sulfonierte, aromatische Polyetherketone und mindestens ein aromatisches Polysulfon, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialien eine gute thermische und mechanische Stabilität besitzen und sich dadurch besonders als Kationenaustauschermembrane für elektrochemische Zellen mit Betriebstemperaturen höher 100°C auszeichnen.

EP 0 688 824 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 9010

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	GB-A-2 216 134 (PATERSON CANDY INDUSTRIAL ET AL.) * Seite 3, Zeile 4 - Zeile 18; Ansprüche 1,6,9; Beispiele 1,6-11 *	1-7, 10-12	C08L65/00 C08L71/12 B01D71/68 C08L81/06 C08L71/00
A	EP-A-0 568 045 (KURARAY CO) * Ansprüche *	1,8,9	
A	DESALINATION, Bd. 89, Nr. 3, 1.Januar 1993 Seiten 275-287, TAM C M ET AL 'POLYSULFONE MEMBRANES II PERFORMANCE COMPARISON OF POLYSULFONE-POLY-(N-VINYL-PYRROLIDONE) MEMBRANES'	1	
A	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Bd. 46, Nr. 2, 15.September 1992 Seiten 303-310, MALIK T M 'THERMAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF PARTIALLY MISCIBLE BLENDS OF POLY (ETHER ETHER KETONE) AND POLYETHERSULFONE'	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01D C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 29.März 1996	Prüfer Boeker, R
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 150 (01.02.92) (P0403)